# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002101

International filing date: 04 February 2005 (04.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-30991

Filing date: 06 February 2004 (06.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



## 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

04. 2. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年 2月 6日

出願番号

特願2004-030991

Application Number: [ST. 10/C]:

[JP2004-030991]

出 願 人
Applicant(s):

サンメディカル株式会社

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2005年 3月10日







特許願 【書類名】 SM1070 【整理番号】 平成16年 2月 6日 【提出日】 特許庁長官 今井 康夫 殿 【あて先】 A61K 6/00 【国際特許分類】 【発明者】 滋賀県町守山市古高町571-2 サンメディカル株式会社内 【住所又は居所】 曽 維平 【氏名】 【発明者】 滋賀県町守山市古高町571-2 サンメディカル株式会社内 【住所又は居所】 田代 幸一 【氏名】 【発明者】 滋賀県町守山市古高町571-2 サンメディカル株式会社内 【住所又は居所】 田中 晴美 【氏名】 【特許出願人】 【識別番号】 592093578 サンメディカル株式会社 【氏名又は名称】 【代理人】 【識別番号】 100080609 【弁理士】 大島 正孝 【氏名又は名称】 【手数料の表示】 006954 【予納台帳番号】 21,000円 【納付金額】 【提出物件の目録】 特許請求の範囲 1 【物件名】 明細書 1 【物件名】

要約書 1

9712985

【物件名】

【包括委任状番号】

#### 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項1】

(A) 下記式(1)

 $CH_{2} = CR^{1} - COO - R^{2} - OCO - R^{3} - COOH \qquad (1)$ 

(ここで、 $R^1$ は、Hまたは $CH_3$ 基であり、そして、 $R^2$ および $R^3$ は、互いに独立に、C、Hを主体とする 2 価の不活性基を表す)

で示される構造を有する、酸性基を持つラジカル重合性モノマー、

- (B) 分子量が220以下且つ沸点が60℃/10mmHg以上の単官能性ラジカル重合性モノマー、
  - (C) カルボン酸エステル基含有芳香族アミン、
  - (D) 光重合開始剤、
  - (E) 2官能性ラジカル重合性モノマー、および
  - (F) 無機フィラー、

を含むことを特徴とする光硬化型歯科用エナメル質接着性組成物。

#### 【請求項2】

上記成分 (A) 、 (B) 、 (C) 、 (D) および (E) の合計量を100 重量部としたとき、成分 (A) が  $10\sim40$  重量部であり、成分 (B) が  $2\sim30$  重量部であり、成分 (C) が 10 の  $1\sim1$  重量部である請求項 10 エナメル質接着性組成物。

## 【請求項3】

成分(A)は2-メタクリロイロキシエチルコハク酸および/または2-メタクリロイロキシエチルフタル酸である請求項1または2に記載のエナメル質接着性組成物。

## 【請求項4】

成分(B)は2-ヒドロキシエチルメタクリレートおよび/または2-ヒドロキシプロピルメタクリレートである請求項 $1\sim3$ のいずれかに記載のエナメル質接着性組成物。

#### 【請求項5】

成分(C)は、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、および/またはp-ジメチルアミノ安息香酸ブトキシエチルエステルである請求項 $1\sim 4$  のいずれかに記載のエナメル質接着性組成物。

#### 【書類名】明細書

【発明の名称】エナメル質接着性組成物

#### 【技術分野】

## [0001]

本発明は、光硬化型歯科用エナメル質接着性組成物に関する。さらに詳しくは、歯質とりわけエナメル質に対して、プライミング、または接着補助剤がなくても優れた接着性を示ししかも、歯質に対して使用できるばかりではなく、歯科用の金属、セラミックスおよび歯科用レジンに優れた接着性能を示し加えて審美性を示す光硬化型歯科治療用エナメル質接着性組成物に関する。

#### 【背景技術】

## [0002]

歯科治療において、変色歯の被覆、矯正器具の接着などエナメル質を接着対象とした場合がしばしばある。矯正器具の接着などに、通常グラスアイオノマーセメント、レジンモデファイグラスアイオノマーセメント、またはレジンセメント接着材が用いられる。

#### [00003]

グラスアイオノマー、レジンモデファイグラスアイオノマーセメントは、使用に際しエナメル質の前処理を要求しない場合もあるが、歯質との接着強度が低い上に、硬化機構が酸塩基反応に基づいたものであるために、感水性、吸水性など欠点に由来して口腔環境内での耐久性がやや不確実の欠点がある。

#### [0004]

確実な接着と耐久性の観点から、矯正器具の接着などにレジンセメント接着材が多く用いられている。しかし、レジンセメント接着材は、使用に際し通常何らかの前処理、例えばエッチング、さらにプライミング、またはエッチング、さらに接着材適用の操作が必要であり、臨床上の処置が煩雑である。

#### [0005]

このように、エナメル質に簡単、確実に接着し、実用上十分な耐久性を持つレジンセメント接着材の開発が望まれている。

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### [0006]

本発明は、上記の従来技術の問題点を解決し、エナメル質の接着に対してプライミング 材または接着材適用のいずれの操作がなくても、優れた接着性能と機械物性、審美性を有 する接着性レジンセメント組成物を提供するものである。

#### [0007]

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになろう。

## 【課題を解決するための手段】

#### [0008]

本発明らは、上記課題の解決に鋭意検討した結果、

#### (A) 下記式(1)

#### [0009]

 $C H_2 = C R^1 - C O O - R^2 - O C O - R^3 - C O O H$  (1)

(ここで、 $R^1$ は、Hまたは $CH_3$ 基であり、そして、 $R^2$ および $R^3$ は、互いに独立に、C、Hを主体とする 2 価の不活性基を表す)

で示される構造を有する、酸性基を持つラジカル重合性モノマー、

- (B) 分子量が220以下且つ沸点が60℃/10mmHg以上の単官能性ラジカル重合性モノマー、
  - (C) カルボン酸エステル基含有芳香族アミン、
  - (D) 光重合開始剤、
  - (E) 2官能性ラジカル重合性モノマー、および
  - (F)無機フィラー、

を含むことを特徴とする光硬化型歯科用エナメル質接着性組成物が上記目的を達しうることを見出し本発明に到達した。

## 【発明の効果】

#### [0010]

本発明の光硬化型歯科用エナメル質接着性組成物を用いることにより、エナメル質の接着に対して、プライミング材料や接着を補助する材料による処理のいずれの操作がなくても、優れた接着性能と耐久性を得ることが可能となった。

## 【発明を実施するための最良の形態】

#### [0011]

以下、本発明の光硬化型歯科用エナメル質接着性組成物について詳述する。

## [0012]

成分(A)は、驚くことに、接着性組成物に対し、歯質への接着性ばかりではなく、歯科用の金属、セラミックスへの接着性能も付与すると同時に、重合開始剤成分である(C)成分のカルボン酸エステル基含有芳香族アミンに悪影響を示さず、これまでに困難とされていた酸性基含有モノマーとアミンとの共存を可能とし、接着性組成物であるレジンセメントの安定保存を可能とした。

#### [0013]

(A) モノマーは、前記式(1)で表される。式(1)において、 $R^1$ は、HまたはC  $H_3$ 基であり、 $R^2$ 、 $R^3$ は、C、Hを主体とする不活性基である。不活性基とは、例えば、接着性組成物の重合反応や接着結合反応に際してそれ自身(これに結合している他の官能基部分は反応して良い)は、結合反応や開裂反応を活発に起こさずに安定に保持され得る有機基である。 $R^2$ 、 $R^3$ としては、かかる意味から特に限定されるものではないが、例えば、エチレン乃至はポリエチレン( $-(CH_2)_n-)$ 基(nは好適には $1\sim 1$ 0の整数)、ビニレン(-CH=CH-)基、シクロヘキセンなどの2 価のシクロ環基、フェニレン基などの2 価の芳香環基、これらの組み合わせ、さらに分枝としての置換基、あるいは、ハロゲン基やエーテル酸素のような比較的不活性なヘテロ原子を含む基であることができる。窒素原子は余り好ましくないが、例えば、ペプチド結合のような安定した原子団であれば問題ない場合もある。好ましくは、

 $R^2$ は $-(CH_2)_n$ -基(nは $1\sim10$ の整数) であり、そして  $R^3$ は $-C_2H_2-$ 、-CH=CH-、 $-C_6H_{10}-$ または $-C_6H_4-$ 基である。

#### $[0\ 0\ 1\ 4]$

なお、モノマー(A)の分子量が大きくなりすぎると、歯質への拡散力が低下することがあり好ましくない場合があるので、好ましくは400以下、さらに好ましくは300以下である。

## [0015]

モノマー (A) のより詳細な具体例としては、例えば、

2-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸(本明細書において、「(メタ)アクリ・・・」とは、「アクリ・・・または、メタクリ・・・」を意味する。)、3-(メタ)アクリロイロキシプロピルコハク酸、4-(メタ)アクリロイロキシブチルコハク酸などの(メタ)アクリロイロキシポリメチレン( $n=2\sim10$ )コハク酸;

2-(メタ) アクリロイロキシエチルマレイン酸、3-(メタ) アクリロイロキシプロピルマレイン酸、4-(メタ) アクリロイロキシブチルマレイン酸などの(メタ) アクリロイロキシポリメチレン( $n=2\sim10$ )マレイン酸;

2-(メタ) アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、3-(メタ) アクリロイロキシプロピルヘキサヒドロフタル酸、4-(メタ) アクリロイロキシブチルヘキサヒドロフタル酸などの(メタ)アクリロイロキシポリメチレン( $n=2\sim10$ )ヘキサヒドロフタル酸;

#### [0016]

2-(メタ) アクリロイロキシエチルフタル酸、3-(メタ) アクリロイロキシプロピルフタル酸、4-(メタ) アクリロイロキシブチルフタル酸などの(メタ)アクリロイロキ

シポリメチレン  $(n=2\sim1~0)$  フタル酸 等が挙げられる。

## [0017]

そのうち、特に2-(メタ) アクリロイロキシエチルコハク酸、2-(メタ) アクリロイロキシエチルマレイン酸、2-(メタ) アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ) アクリロイロキシエチルフタル酸が望ましい。

#### [0018]

モノマー (A) の含有量は、成分 (A)、(B)、(C)、(D) および (E) の合計 量 100 重量部に対して、好ましくは  $10\sim40$  重量部、より好ましくは  $15\sim30$  重量 部である。

#### [0019]

分子量が 2 2 0 以下で且つ沸点が 6 0  $\mathbb{C}/10$  mm H g 以上の単官能ラジカル重合性モノマー (B) は、レジンセメントの歯質への接着性と安定した保存性能に寄与する。分子量が 2 2 0 を超える場合には、モノマーの歯質への拡散能が低下する傾向にある。また、沸点が 6 0  $\mathbb{C}/10$  mm H g より低い場合では、保存中モノマーが徐々に蒸散し、セメントの組成の変化、強いては接着性能の低下をもたらす傾向にある。好ましくは分子量が 2 0 0 以下であり且つ沸点が 7 0  $\mathbb{C}/10$  mm H g 以上である。

#### [0020]

モノマー (B) の具体例としては、(メタ) アクリレート系モノマーが好ましい。メタクリレート系モノマーとしては、例えば、2ーヒドロキシエチルメタクリレート、2ーヒドロキシプロピルメタクリレート、3ーヒドロキシプロピルメタクリレート、2ーヒドロキシブチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、メトキシエチレングリコールメタクリレート、メトキシプロピレングリコールメタクリレート、ブトキシエチレングリコールメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2ーエチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレートなどが挙げられる。また、アクリレート系モノマーとしては、前記メタクリレート系モノマーと同様の化合物を例示することができる。

## [0021]

そのうち、特に2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど極性基を有するモノマーが望ましい。

#### [0022]

モノマー (B) の含有量は、成分 (A) 、 (B) 、 (C) 、 (D) および (E) の合計量100重量部に対して、好ましくはは $2\sim30$ 重量部、より好ましくは $10\sim25$ 重量部である。

## [0023]

カルボン酸エステル基含有芳香族アミン(C)としては、エステルのアルキル部が炭素数2~10の直鎖状または分枝状アルキルであるのが好ましく、芳香環がベンゼン環であるのが好ましく、そしてアミンは3級であることが好ましい。また、アミンの有機基は、炭素数1~4の直鎖状または分枝状アルキルが好ましく、さらに、カルボン酸残基とアミンはパラ位に位置するのが好ましい。また、前記直鎖状または分岐鎖状アルキルはエーテル結合で中断されていてもよい。カルボン酸エステル基含有芳香族アミン(C)の具体例としては、p-ジメチルアミノ安息香酸メチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸ブチルエステル、p-iメチルアミノ安息香酸ブチルエステル、p-iメチルアミノ安息香酸ブトキシエチルエステル、p-iメチルアミノ安息香酸イソアミルエステルなどのp-iジメチルアミノ安息香酸アルキルエステル;

## [0024]

p-ジエチルアミノ安息香酸メチルエステル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチルエステ

ルなどのp-ジエチルアミノ安息香酸アルキルエステル 等が挙げられる。

## [0025]

そのうち、特にpージメチルアミノ安息香酸エチルエステル、pージメチルアミノ安息香酸ブトキシエチルエステルが望ましい。

## [0026]

カルボン酸エステル基含有芳香族アミン(C)の含有量は、成分(A)、(B)、(C)、(D) および (E) の合計量100重量部に対して、好ましくは $0.3\sim3$ 重量部、より好ましくは $0.5\sim2$ 重量部である。

## [0027]

光重合開始剤(D)の具体例としては、可視光線を照射することによってラジカル重合性モノマーの重合を開始しうるものが好ましく使用される。その例としては、

ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプ ロピルエーテルなどのベンゾイン類;

ベンジル、4, 4, 4, -ジクロロベンジル、ジアセチル、 $\alpha$  -シクロヘキサンジオン、d, 1 - カンファキノン(CQ)、カンファキノン-10 - スルホン酸、カンファキノン-10 - カルボン酸などの  $\alpha$  - ジケトン類;

ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸メチル、ヒドロキシベンゾフェノンなどのジフェニルモノケトン類;

#### [0028]

2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類;

2, 4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドなどのアシルホスフィンオキサイド類

## [0029]

などの光増感剤が挙げられる。これら光重合開始剤は単独で、もしくは組み合わせて使用することができる。これらのうち、ベンジル、4, 4, -ジクロロベンジル、ジアセチル、 $\alpha$ -シクロヘキサンジオン、d, 1-カンファキノン(CQ)、カンファキノン-10-スルホン酸、カンファキノン-10-カルボン酸などの $\alpha$ -ジケトン類およびアシルホスフィンオキサイド類が好ましく用いられる。とりわけ、d, 1-カンファキノン、カンファキノン-10-カルボン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドが特に好ましい。

#### [0030]

光重合開始剤 (D) の含有量は、成分 (A) 、 (B) 、 (C) 、 (D) および (E) の合計量 100 重量部に対して、好ましくは  $0.1\sim1$  重量部、より好ましくは  $0.2\sim0$  . 8 重量部である。

#### [0031]

2 官能性ラジカル重合性モノマー (E) の具体例としては、例えば、

エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ヘキシレングリコールジ (メタ) アクリレート、2ーヒドロキシプロピルジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレートなどのアルカンポリオールのポリ (メタ) アクリレート;

#### [0032]

ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ボリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジベンタエリスリトールへキサ (メタ) アクリレートなどのポリオキシアルカンポリオールポリ (メタ) アクリレート;

下記式(2) [0033] 【化1】

$$CH_2$$
 $C-C-O-(CH_2CH_2O)_m-R^1-(OCH_2CH_2)_n-O-C-C$ 
 $R$ 
 $CH_2$ 
 $CH_2$ 

[0034]

(ここで、R は水素原子またはメチル基であり、mおよびn は同一もしくは異なり $0\sim1$ 0の数であり、そして $R^1$ は

H

CH<sub>2</sub>

[0035] 【化2】

$$-\bigcirc$$
 ,  $-\bigcirc$  ,  $-\bigcirc$  ,  $-\bigcirc$  ,

$$- \underbrace{C_{H_3}}_{C_{H_3}} \underbrace{C_{H_3}}_{C_{H_3}} \underbrace{H}_{C_{H_3}}$$

[0036]

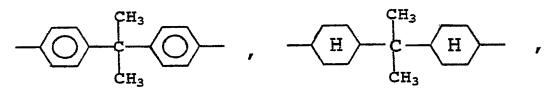
で表わされる脂肪族または芳香族である)のジ(メタ)アクリレート; さらに、下記式(3)

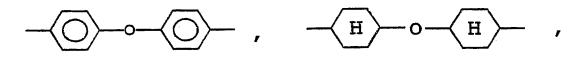
[0037]

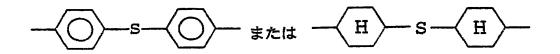
【化3】

【0038】 (ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、nは $0\sim10$ の数であり、そして $R^1$ は【0039】

【化4】







[0040]

で表わされる脂肪族または芳香族である)のエポキシジ(メタ)アクリレート; および下記式(4)

[0041]

【化5】

$$CH_2$$
 $C-C-O-CH_2CH_2-O-C-N-R^1-N-C-O-CH_2CH_2-O-C-C$ 
 $R$ 
 $O$ 
 $O$ 
 $H$ 
 $H$ 
 $O$ 
 $O$ 
 $R$ 
 $O$ 

[0042]

(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、そして $R^1$ は

[0 0 4 3]

【化6】

$$CH_3$$
 ,  $CH_3$  ,  $CH_3$  ,

$$-CH_{2}$$

$$- \underbrace{C_{H_3}}_{C_{H_3}} \underbrace{C_{H_3}}_{\text{this}} - \underbrace{H}_{C_{H_3}} \underbrace{C_{H_3}}_{C_{H_3}} \underbrace{H}_{\text{this}}$$

[0044]

で表わされる)の分子中にウレタン結合を有する多官能(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

[0045]

また、2官能性(メタ) アクリレートとしては、例えばトリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ) アクリレートのような分子内にエチレングリコール鎖を有するジ(メタ) アクリレート、2ーヒドロキシプロピルジ(メタ) アクリレート、下記式(2) - a

【0046】 【化7】

$$\begin{array}{c} \mathsf{CH_2} \\ \mathsf{C-C-O-(CH_2CH_2O)_m} \\ \mathsf{R} \ \mathsf{O} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \mathsf{CH_2} \\ \mathsf{(OCH_2CH_2)_n} \ \mathsf{O-C-C} \\ \mathsf{O} \ \mathsf{R} \end{array} \qquad \dots (2)-\mathsf{a}$$

[0047]

(ここで、R、mおよびnの定義は式 (2) に同じである) で表わされる化合物、下記式 (3) -a

【0048】

$$CH_2$$
 $CH_2$ 
 $CH_2$ 

...(3)-a

[0049]

ここで、Rの定義は式(2)に同じである)で表わされる化合物、

下記式 (4) - a

【0050】 【化9】

...(4) -a

[0051]

(ここで、Rの定義は式(4)に同じである)、

などが特に好ましく用いられる。これらは単独で、または2種類以上併用することができる。

[0052]

2官能性モノマーの含有量は、成分(A)、(B)、(C)、(D)および(E)の合計量 100 重量部に対して、好ましくは  $50\sim80$  重量部、より好ましくは  $55\sim75$  重量部である。

[0053]

本発明における無機フィラー(F)としては、例えば、ジルコニウム酸化物、ビスマス酸化物、チタン酸化物、酸化亜鉛、酸化アルミニウム粒子などの金属酸化物粉末、炭酸カルシウム、炭酸ビスマス、リン酸カルシウム、リン酸ジルコニウム、硫酸バリウム、フッ化ナトリウム、フッ化カルシウムなどの金属塩粉末、シリカ微粒子、シリカ、バリウム、アルミニウムなど含有ガラス粉末、ストロンチウム含有ガラス粉末、ジルコニウムシリケート粉末粒子などのガラスフィラーおよびさらに銀徐放性を有するかまたはフッ素徐放性を有する上記のフィラーなどを挙げることができる。これら無機フィラーは単独であるいは組み合わせて使用することができる。

[0054]

また、無機フィラーとレジンマトリクスに強固な結合を得るには、シラン処理などの表面処理を施した無機フィラーを使用することが好ましい。

[0055]

これらの無機フィラーは、単独であるいは組み合わせて使用することができる。適切なセメント組成物の稠度、操作性を得るには、上記無機フィラー粒子の平均粒子径は、0.



005~50 $\mu$ mの範囲内にあることが好ましく、さらに、0.01~30 $\mu$ mの範囲内 にあることが特に好ましい。

## [0056]

本発明の組成物における無機フィラー(F)は、成分(A)、(B)、(C)、(D) および(E)の合計量100重量部に対して、好ましくは150~400重量部、より好 ましくは200~300重量部である。

#### [0057]

本発明の組成物は、本発明の目的を損なわない限り、さらに、溶剤、顔料、粘度調整剤 、重合禁止剤などを含有してもよい。

#### 【実施例】

## [0058]

以下、本発明を実施例を示して具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら 限定されるものではない。

## [0059]

(実施条件)

## (A. 接着性組成物の保存安定性)

接着性組成物をシリンジに入れ、76℃の恒温箱にて24時間保管して熱処理した後、 組成物をシリンジから絞り出す具合を確認する。熱処理前と同様に絞り出すことができ、 且つ接着性組成物の性状の変化が認められないものは、○;シリンジから絞り出せるが、 接着性組成物に硬い芯があるなど性状に変化が認められたもの、またはシリンジから絞り 出せないものは、×で評価した。

#### [0060]

(B. エナメル質接着強度の測定)

(1) 牛下額前歯を注水下1000#の耐水研磨し、平坦なエナメル質面を削りだす。

## $[0\ 0\ 6\ 1]$

(2) 削りだしたエナメル質接着面をエナメル質表面処理材レッド(サンメディカル( 株)製)で処理し、水洗、乾燥した後、直径3.0mmのテープで接着面積を規定する。

[0062] (3)接着面に凹凸(幅0.25mm、深さ0.17mm、ピッチ0.5mmの格子状 溝、接着面端部に面取り(幅0.125mm、深さ0.17mm))を施した上にサンド ブラスト処理したSUS304製金属ロッド(直径4mm、長さ15mm)に接着性組成 物を載せ、テープで規定した歯面に圧接して光照射器で20秒間照射して硬化させて接着 する。

#### [0063]

(4) 上記接着したサンプルを37℃、湿度100%の恒温槽に入れ、20時間経過し た後、引張接着強度を測定するかまたは5℃/55℃のサーマルサイクル試験機に入れ、 サーマルサイクル5000回かけた後耐久性引張接着強度を測定する。

#### $[0\ 0\ 6\ 4\ ]$

## (C. 接着性組成物の構成成分)

接着性組成物の構成成分は、以下の通りの略号にて示す。

MESA:2-メタクリロイロキシエチルコハク酸

MEHA: 2-メタクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸

MEFA:2-メタクリロイロキシエチルフタル酸

4-META:4-メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸無水物

HEMA: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

GCMA:グリセリンモノメタクリレート

TFMA:テトラヒドロフルフリルメタクリレート

EMA:エチルメタクリレート

DMABE: p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル

DMABEB: p-ジメチルアミノ安息香酸ブトキシエチルエステル



DMPT:p-ジメチルアミノトルエン

CQ:カンファキノン

UDMA:ジ(メタクリロキシエチル) トリメチルヘキサメチレンジウレタン

RDMA:レゾルシンジメタクリレート

FSi:シリカ微粒子(平均粒径14nm)

GF1: ガラスフィラー (SiO2:30, SrO:20, F:15, ZnO:10, P2

O<sub>5</sub><5, N<sub>a2</sub>O<5 (重量%), 平均粒径3.5μm)

GF2: ガラスフィラー (SiO2:50, BaO:25, B2O3:10, Al2O3:1 0, F<2 (重量%), 平均粒径 14  $\mu$  m)

#### [0065]

## 実施例1~6

表1に示す組成で、接着性組成物の保存安定性およびエナメル質接着強度を測定したと ころ、いずれも良好な性能を示した。

#### [0066]

#### 比較例1、2

実施例1の組成物に、成分(A)の含有量のみを表1に示すものにし変更し、保存安定 性と接着性能を行ったところ、保存安定性には悪影響が見られないが、接着性能の大幅な 低下が見られた。

#### [0067]

## 比較例3、4

実施例1の組成物に、成分(B)の含有量のみを表1に示すものにし変更し、保存安定 性と接着性能を行ったところ、保存安定性には悪影響が見られないが、接着性能の大幅な 低下が見られた。

## [0068]

#### 比較例 5

実施例1の組成物に、成分(A)を表1に示すものにし変更し、保存安定性と接着性能 を行ったところ、保存安定性に大幅な低下が見られた。

## [0069]

## 比較例 6

実施例1の組成物に、成分(B)を表1に示すものにし変更し、保存安定性と接着性能 を行ったところ、保存安定性に大幅な低下が見られた。

#### [0070]

## 比較例7

実施例1の組成物に、成分(C)を表1に示すものにし変更し、保存安定性と接着性能 を行ったところ、保存安定性に大幅な低下が見られた。

#### [0071]



<del>\                                    </del>	セメント組成(重量部)							接着	強度
	成分(A)	成分(B)	成分(C)	成分(D)	成分(E)	成分(F)	保存安定性	直後	耐久接着強度
実施例1	MEFA:8	НЕМА:5	DMABEB:0.4	CQ:0.2	UDMA:14 RDMA:10	FSi:4, NaF:0.5 GF1:30, GF2:65	0	12	10
実施例2	MESA:8	НЕМА:9	η	,,	)/	FSi:5、NaF:0.5 GF1:20、GF2:80	0	13	9
実施例3	мена:8	<b>3</b> 3	n	"	n	II	0	14	10
実施例4	MEFA:8	"	"	n	11	11	0	13	9
実施例5	11	GCMA:9	n	"	"	n	0	11	9
実施例6	"	TFMA:7	"	n	11	n	0	10	9
比較例1	MEFA:2	HEMA:5	"	n	11	FSi:4, NaF:0.5 GF1:30, GF2:65	0	7	5
比較例2	MEFA:20	"	11	11	J)	11	0	13	6
比較例3	MEFA:8	HEMA:0	n	"	11	11	0	6	3
比較例4	n	HEMA:20	n	n	3)	n	0	15	5
比較例5	4-META:	HEMA:5	n	11	ון	11	×	<u> </u>	
比較例6		EMA:5	n	"	n	"	×	-	
比較例7	MEFA:8	HEMA:5	DMPT:0.4	11	)/	)1	×		

【0072】 (それぞれにおいて、微量のヒドロキノン系安定剤を配合した。)

#### 【書類名】要約書

【要約】

【課題】 エナメル質の接着に対してプライミング材または接着材適用のいずれの操作がなくても、優れた接着性能と機械物性、審美性を有する接着性レジンセメント組成物を提供する。

【解決手段】 (A)下記式(1)

 $CH_2=CR^1-COO-R^2-OCO-R^3-COOH$  ・・・(1) ここで、 $R^1$ は、Hまたは $CH_3$ 基であり、そして、 $R^2$ および $R^3$ は、互いに独立に、C、Hを主体とする 2 価の不活性基を表す、

で示される構造を有する、酸性基を持つラジカル重合性モノマー、(B)分子量が220以下且つ沸点が60  $\mathbb{C}/10$  mm H g以上の単官能性ラジカル重合性モノマー、(C)カルボン酸エステル基含有芳香族アミン、(D)光重合開始剤、(E) 2 官能性ラジカル重合性モノマーおよび(F)無機フィラーを含む、光硬化型歯科用エナメル質接着性組成物

【選択図】 なし

特願2004-030991

出願人履歴情報

識別番号

[592093578]

1. 変更年月日 [変更理由] 1993年 3月23日

住 所

住所変更

氏 名

滋賀県守山市古高町571-2

サンメディカル株式会社